

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-071290

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

B29C 45/26

G02B 1/11

G02B 5/02

G09F 9/00

// B29L 11:00

(21)Application number : 10-257630

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 28.08.1998

(72)Inventor : KIN TATSUICHIRO  
MIKOSHIBA HITOSHI  
YATABE TOSHIKI

## (54) MANUFACTURE OF ANTIREFLECTION ARTICLE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply forming a more preferable surface shape to obtain high antireflectivity.

SOLUTION: In the method for manufacturing an article having antireflectivity by continuously forming a protrusion and recess shape having a pitch of adjacent protrusions or recesses of a range of 10 to 300 nm on at least one surface in a planar direction, the antireflection article is manufactured by using a mold having the protrusion and recess shape and a shape of the relationship between a key and a keyhole on a surface. As the method for manufacturing the article, an injection molding method, a method for transfer forming a layer having the protrusion and recess shape on a base by radiation curing a precursor liquid layer in the state that the base and the mold are laminated via the liquid of the radiation curable resin and then separating the mold or the like is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-71290

(P2000-71290A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 2 9 C 45/26		B 2 9 C 45/26	2 H 0 4 2
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 5/02	B 2 K 0 0 9
5/02		G 0 9 F 9/00	3 1 8 A 4 F 2 0 2
G 0 9 F 9/00	3 1 8	G 0 2 B 1/10	A 5 G 4 3 5
// B 2 9 L 11:00			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平10-257630	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成10年8月28日(1998.8.28)	(72)発明者	金 辰一郎 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(72)発明者	御子柴 均 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(74)代理人	100077263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止物品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 反射防止物品の製造方法において、高い反射防止性を得る上でより好ましい表面形状を簡易に形成できる方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の表面に、隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが10～300nmの範囲にあるような凹凸形状が平面方向に連続形成されてなる反射防止性を有する物品を製造する方法であって、該凹凸形状と鍵と鍵穴の関係にある形状を表面に有する型を用いて反射防止物品を製造する。物品の製造方法としては、射出成形法、あるいは放射線硬化性樹脂の前駆液を介して基体と型をラミネートした状態で該前駆液層を放射線硬化させた後に型を分離する事によって基体上に該凹凸形状を有する層を転写形成する方法等が用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の表面に、隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが10～300nmの範囲にある凹凸形状が平面方向に連続形成されてなる反射防止性を有する物品を製造する方法であって、該凹凸形状と鍵と鍵穴の関係にある形状を表面に有する型を用いて賦形することを特徴とする反射防止物品の製造方法。

【請求項2】 少なくとも一方の表面に、隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが10～300nmの範囲にある凹凸形状が平面方向に連続形成されてなる反射防止性を有する物品を製造する方法であって、該凹凸形状と鍵と鍵穴の関係にある形状を表面に有する型を用いて射出成形法により成形することを特徴とする反射防止物品の製造方法。

【請求項3】 少なくとも一方の表面に、隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが10～300nmの範囲にある凹凸形状が平面方向に連続形成されてなる反射防止性を有する物品を製造する方法であって、放射線硬化性樹脂の前駆液を介して基体と型をラミネートした後に基体側もしくは型を通して放射線を照射し前駆液を硬化させた後に型を分離することにより、基体上に該凹凸形状を有する層を積層形成することを特徴とする請求項1記載の反射防止物品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明により製造される反射防止物品は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッション型ディスプレイ、CRT等の各種ディスプレイや、ショウウインドウ、眼鏡レンズ、各種の光学部品等において、空気と接する界面で生じる光の反射量を減じる目的で用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】 前記の各種ディスプレイ、ショウウインドウ等においては、太陽光や室内照明光等による表面での反射により視認性が低下するという問題がある。こうした表面反射を減じる方法としては、一般に屈折率の相異なる厚みが10～200nm程度の光干渉膜を単層もしくは数層積層してなる反射防止膜を表面に積層する方法が広く用いられている。

【0003】 これらの方法では優れた反射防止性を得るために多くの場合2～5層程度の光干渉膜を積層する必要があり製造に時間を要する事から、より簡易に反射防止性を得る方法として、例えば特開平7-20451号公報、特開平7-168006号公報等において、光の波長の数分の一程度の粒径の微粒子を適当なバインダを用いて高密度に分散した塗膜を基板表面に形成する事により、基板面から塗膜表面側に向けて面内方向の屈折率（光の振動面に平行な平面での屈折率。以下面内屈折率と記す）が徐々に低下するような屈折率傾斜性が発現し、反射防止性が得られるとの提案がなされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、屈折率が異なる二種の物質（A、B）がそれぞれ光の波長よりも小さいサイズ（領域）で混合している場合には、混合部分の面内屈折率は両物質の屈折率の中間の値をとり、その値はおおまかには単位体積内での両物質が占める体積比率により下式（1）式のように決まる。

## 【0005】

## 【数1】

$$n_{\text{eff}} = n_a \cdot v_a + n_b \cdot v_b \quad \dots (1)$$

（ここで $n_{\text{eff}}$ は混合部分の面内屈折率、 $n_a$ および $n_b$ はそれぞれ物質A、Bの屈折率、 $v_a$ および $v_b$ はそれぞれ単位体積あたりの物質A、Bの占める体積割合を示す）

【0006】 すなわち例えば、物品の表面に隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが光の波長よりも小さいような凹凸形状が形成されている場合には、この凹凸の形成された部分の面内屈折率は一般に、物品表面の凸部の屈折率と空気の屈折率（ $n=1.0$ ）との中間の値、すなわち物品内部より低い屈折率の値をとり、反射防止効果が発現する。

【0007】 ここで例えば、凹凸の断面形状が矩形であって凹凸の形成される表面が透明である場合には、凸部と凹部との高さの差（ $\Delta d$ ）と凹凸部分の面内屈折率（ $n_{\text{eff}}$ ）の積が光の波長の $1/4$ に等しように凹凸を形成すれば、この波長の光に対し大きな反射防止効果が得られる。

【0008】 ただし凹凸の形成される表面が不透明である場合、例えば最表面にアルミニウム、銀等の金属薄膜が積層されている場合等においては、一般に前述のような凹凸部分の屈折率の低下現象は発現しない。ただしこの場合には、凸部と凹部との高さの差（ $\Delta d$ ）が光の波長の $1/4$ に等しくなるように凹凸を形成すれば、凸部と凹部で反射した光が相互干渉することによって、この波長の光に対して反射防止効果が得る事ができる。

【0009】 またここで物品表面の凸部の占める体積比率が表面側ほど小さくなるような凸部が形成されている場合には、面内屈折率が物品内部側から表面側に向かって徐々に減少する屈折率傾斜性が発現し、最表面からの距離に従って面内屈折率が、空気の屈折率（ $n=1.0$ ）から物品内部の屈折率まで一次の線形変化をするような屈折率の傾斜を実現できれば、最大の反射防止効果が得られることがわかっている。

【0010】 この理想的な屈折率の傾斜はおおまかに言うと、この凹凸部分を平面的に切断した切断面内における凸部の占める面積比率が、最表面から切断面までの距離に従って一次の線形変化（リニアな増加）をするような凹凸の形成により実現することができる。

【0011】 一般的に、高い反射防止性の実現には、凸部の占める面積比率が前記の理想値を取るか、もしくは

これより若干低い値を取る事が必要である。

【0012】この条件に合致する表面形状としては、前記の切断平面の一边もしくは直径等の長さが最表面から距離の $1/2$ 乗に比例する多角形、円、楕円等になるような凸形状（もしくは凹形状）が連続的に形成された表面形状がもっとも好ましく挙げることができ、これに加えて例えば、三角錐、四角錐その他の多角錐、円錐等の凸形状が連続的に形成された表面形状や半球状の凹形状が連続的に形成された表面形状等が挙げられる。

【0013】ところで先に例示した特許では、光の波長より粒径が小さい微粒子をバイング中に高密度に分散してなる層を基体上にコーティングする事により、該微粒子により形成された凸部の単位体積中に占める割合が基体（物品内部）側から表面側に向けて減少する事に伴う屈折率傾斜により反射防止性を得ているが、ここで表面形状は半球状の凸部が連続的に連なった表面形状となる為に、前記の切断平面内での凸部の占める面積比率は理想値より大きな値となって高い反射防止性が得られにくいといった問題があった。

【0014】これらの観点から本発明は、前述の高い反射防止性を得る上でより好ましい表面形状を簡易に形成できる方法の発案を趣旨として為されたものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止物品の製造方法は、少なくとも一方の表面に、隣り合う凸部もしくは凹部のピッチが $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲にあるような凹凸形状が平面方向に連続形成されてなる反射防止性を有する物品を製造する方法であって、該凹凸形状と鍵と鍵穴の関係にある形状を表面に有する型を用いて賦形することにより前記の反射防止物品を製造することを特徴とするものである。

【0016】尚、本発明の反射防止物品は、およそ $100 \sim 750 \text{ nm}$ 程度の広い波長範囲の光について反射防止効果を得られるように意図されたものである。この為には、反射防止効果を得たい光の波長に比べ物品表面の凹凸のピッチが小さい事が必要で、反射防止効果を得たい光の波長に比べ物品表面の凹凸のピッチが $1/2$ 以下であることがより好ましい。また凹凸の深さ（凹部と凸部の高さの差）は反射防止効果を得たい光の波長のおよそ $1/6$ 程度から波長と同等程度の範囲にあれば、高い反射防止効果が得られる。従って物品表面の凹凸のピッチの範囲（ $10 \sim 300 \text{ nm}$ ）についても、対象とする光の波長もしくは波長域に応じて適切な値が選択される。

【0017】また本発明の反射防止物品の厚みについて特に限定はないが、厚みとしておよそ $20 \mu\text{m} \sim 1 \text{ cm}$ 程度の範囲が最も適当である。

【0018】ここで物品表面に凹凸形状を賦形する方法については、型を用いて射出成形により凹凸形状を一体成形する方法や、放射線硬化性樹脂の前駆液層を介して

基体と型をラミネートした後、放射線を照射して前駆液層を硬化させた後に型を剥離することにより、凹凸を有する放射線硬化性樹脂層が表面に積層された物品を得る方法等が好ましく用いられる。

【0019】本発明の物品の材質としては、用途に応じて各種のガラスや樹脂材料、金属材料等の各種の材料を広く用いる事ができる。また用途によっては必ずしも透明性が高い材料である必要はない。ここで好適に使用される樹脂材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂が好ましく用いられるが、表面の凹凸形状と一括して射出成形する場合には、成形性および転写性のよい樹脂の使用が好ましく、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等が好ましく用いられる。

【0020】本発明において型として用いられる凹凸形状物は、例えば以下の方法により作成される。一つの方法としてはフォトリソグラフィ技術を用いた作成法であって、例えば適当な支持基板（ガラス、金属等）上に適当なフォトレジスト膜をコーティングした後に、紫外線レーザー、電子線、X線等の光を選択的に照射してパターン潜像を形成し、これを現像することにより、凹凸パターンを有する型が作成できる。ここでいう選択的な照射によるパターン形成の方法としては、例えば前記の光を断続的に照射しながら基板上を走査することにより基板の選択された部分のみに光を照射する方法や、あらかじめ作成したマスクパターンをステッパ（縮小露光装置）を用いて基板上に $1/4 \sim 1/5$ 程度の割合で縮小投影する事により微細パターンの露光を行う方法等が挙げられる。

【0021】このようなフォトリソグラフィ技術を用いた場合、最も基本的には断面が矩形状となる凹凸形状物が作成されるが、ここで用いるフォトレジスト膜の光感度や、露光に用いる光の焦点もしくは焦点深度を適切に調節する事等により、例えば断面が台形状もしくは概ね半円状となる凹凸形状物も作成できる場合がある。

【0022】露光に用いる光として例えば紫外線レーザーを用いる場合には、例えばArF（波長 $193 \text{ nm}$ ）、KrF（波長 $248 \text{ nm}$ ）、XeCl（波長 $308 \text{ nm}$ ）等の化合物によるエキシマレーザーが好ましく用いられ、必要に応じてこれらの光をコンデンサレンズ等の縮小光学系を通して照射すること等により、 $300 \text{ nm}$ ピッチ以下の微細なパターンニングが可能である。

【0023】このようにして作成された凹凸パターンを有するフォトレジスト層は、このまま型として用いることもできるが、場合によってはこのフォトレジスト層を介して支持基板にドライエッチングを施して、レジストの載っていない支持基板面を選択的にエッチングし、最後にレジスト層を完全に除去することにより、支持基板そのものの表面に凹凸パターンを形成することも可能で

ある。

【0024】又、こうしたフォトリソグラフィーを用いた方法の他にも、例えば金属もしくは金属酸化物等を薬液エッチングもしくはプラズマエッチングする際の各結晶格子面でのエッチングレート相違を利用して特定の結晶格子面を選択的にエッチングする事によって、もしくはポリエチレンテレフタレートヘキサフルオロイソプロピルアルコール等の溶媒により表面処理する事によって、これらの表面に多角錐（四角錐、三角錐、円錐等）状の多数の微細な凸部を形成できる場合がある。

【0025】又、例えばアルミニウムその他の金属膜を真空プロセス（スパッタリング、CVD等）を用いて多結晶の膜を作成するようにし、結晶を意図的に大きく成長させるように、製膜時の基板温度や堆積速度等を適切に調整したり、堆積膜をレーザーアニーリングする等の方法を用いると、膜の表面に多角錐状の凸部が突き出した形状を連続的に形成する事が可能になる場合がある。

【0026】又、例えば酸化アルミニウムの表面を陽極酸化する等の電気化学的方法によって、これらの表面に多数の微細な凹部を形成することが可能となる場合がある。

【0027】これらの方法により形成された凹凸形状物（原盤）はそのまま型として用いる事が可能な場合もあるが、型の機械的強度もしくは熱的強度等の必要に応じ、この原盤のレプリカを作成して型として用いることもできる。レプリカの作成法としては、例えば原盤上にニッケル、銀等による厚みが20～80nm程度の薄膜を無電界めっき、スパッタ法等により形成し、次にこの薄膜を電極として、電気めっき法（電鍍法）等により例えばニッケルを0.3mm程度の厚みまで堆積させた後、このニッケル層をマスタリング基板から剥離させることにより、原盤のレプリカであって機械的強度、耐熱性等に優れるニッケル製の型を得る事ができる。

【0028】またこれらの方法より簡便に作成でき、より微細な凹凸パターンを有する型の作成方法として、適当な支持基体上に平均粒径が10～300nm程度の球状微粒子を溶剤に分散した塗液、微粒子間のバインダとなる材料、及び界面活性剤等を混合した塗液をコーティングおよび熱乾燥を行う方法等により、微細な半球状の凸部が表面に連続的に形成された型を得ることができる。

【0029】尚、ここで球状微粒子は膜厚方向に数個以上積み重なって多層の配列をしていても、単一層状の配列をしていても構わないが、少なくともその最表面においては各微粒子が隣接した最密充填に近い状態で平面的に配列していることが好ましい。このような微粒子の配列状態は、前述のように微粒子の溶剤分散液をコーティングして熱処理するだけで得られる場合が多いが、より充填度を高めたい場合には、微粒子と溶剤もしくはバインダや界面活性剤の種類、混合比率、熱処理の条件等を

適切に設定することが必要になる。

【0030】型の支持基体としては各種金属、セラミック、および高分子樹脂の成形体等を好ましく用いる事ができるが、前記微粒子分散層を形成する際の熱処理温度や、実際に型を用いた成形を行う際の成形方法等に応じて選択される。ここで型の支持基体としてステンレス等によるスチールベルトや各種熱可塑性高分子等のフィルムもしくは金属ロール、セラミックロール等を用いればこれらの型を用いてロールtoロールの連続成形に対応できるのでより好ましい。

【0031】球状微粒子としては、市販されている各種のシリカビーズやポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のプラスチックビーズ等を用いることができる。

【0032】溶剤としては、これらの微粒子を液中で良好に分散しうるものが好ましく、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコール、ターシャルブチルアルコール、1メトキシ2プロピルアルコール等の各種アルコールが好ましく用いられる。

【0033】バインダとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン等のアルコキシシランもしくはそれらの混合物を酸性水溶液で加水分解して部分縮合体としたものや、エポキシ、メラミン、ウレタン、アルキド、不飽和ポリエステル、尿素等の熱硬化性樹脂が主成分として好ましく用いられる。

【0034】界面活性剤としては、市販されている各種シリコーンオイル、フッ素系界面活性剤等が好ましく用いられる。

【0035】これら溶剤に微粒子を分散した塗液は、型の支持基体がロール状のフィルムであるような場合にはマイクログラビヤコート、マイヤーバーコート等の方法により、型の支持基体がリジットな成形体であるような場合にはスピコート、スプレーコート等の方法によりコーティングされることが好ましい。

【0036】又、微粒子分散層と支持基体の密着性を高める目的で、支持基体上にあらかじめ適当なプライマー層を積層しておくことも必要に応じて行われる。

【0037】このようなプライマー層としては、例えばN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するアルコキシシランや各種アルコキシチタン、アルコキシジルコニウムもしくはポリメチルメタクリレート等からなる有機層や、スパッタリング、真空蒸着等の真空プロセスにより形成した酸化珪素、酸化チタン、チタン、ITOの層が好適に用いられ、通常およそ1～1000nm程度の範囲の膜厚に形成される。

【0038】尚、この微粒子分散膜による型は耐熱性に劣る場合があり、射出成形における金型温度に耐えられない場合がある。そこでこの場合、まずこの型の表面形状を適当な支持基板上に積層した放射線硬化性樹脂層に転写させて半球状の凹部が連続形成されたレプリカ

(A)を得て、このレプリカ(A)を用いて更に前記同様の電気めっき法による金属製(ニッケル製)のレプリカ(B)を作成すれば、レプリカ(B)は先の微粒子分散膜と同様の凹凸形状パターンを有し、微粒子分散膜よりも非常に耐熱性に優れる型として用いることができる。

【0039】これらの型を用いて凹凸形状を物品表面に転写形成する方法としては前述したように、一般の射出成形機のカ型内に型をセットすることにより、凹凸形状が一体成形された物品を得る方法や、放射線硬化性樹脂の前駆液を介して基体と型をラミネートした後に基体側もしくは型を通して放射線を照射し前駆液を硬化させた後に型を分離することにより、表面に凹凸を有する放射線硬化性樹脂層が積層された物品を得る方法等が好ましく用いられる。

【0040】放射線硬化性樹脂とは紫外線や電子線等の照射により樹脂の架橋が進行する樹脂を指し、その中でも官能基を多く有する高架橋性の(メタ)アクリレートの使用が好ましい。これらの例としてはたとえば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマーや、単位構造内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー等の(メタ)アクリレートオリゴマー、もしくはこれらの混合物等が挙げられる。

【0041】尚、同樹脂に紫外線照射して架橋を進行させる場合には、光反応開始剤を適量添加する。このような光反応開始剤としては、たとえばジエトキシアセトフェノン、2-メチルー1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系化合物、チオキサントン、2、4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物等が挙げられる。

【0042】尚、これらの放射線硬化性樹脂のコーティング方法としては、通常スピンコート、ナイフコート等の諸方式を好ましく用いる事ができる。

【0043】又、フレキシブルなフィルムの上にコーテ

ィングする場合にはマイクログラビヤコート、マイヤーバーコート、ダイコート等の諸方式を用いる事ができ、ロール to ロールでの連続的な加工が可能となる。

【0044】これら放射線硬化性樹脂の前駆液は無溶剤でコーティングが行われる事がより好ましいが、前駆液の粘度が非常に高い場合等には溶剤希釈を行った方がよい場合があり、この場合は基体と型を前駆液層を介してラミネートする以前に液面を十分に熱乾燥させ、含有する溶剤を揮発させる必要がある。

【0045】尚、ここまで説明した本発明の方法により製造された凹凸形状の形成された物品表面には、場合によって表面の機械的強度を高める為に二酸化珪素等の透明な薄膜をスパッタリングや真空蒸着その等の方法により積層する事も好ましく行われ、又、場合によっては表面での指紋等の付着汚れを目立ちにくくしたり、汚れを拭き取りやすくするような防汚染処理を行う事が好ましい。具体的な防汚染処理の方法としては、膜厚が数nm以下の極薄の撥油性に優れた層を表面に設ける処理を行う事が好ましく、これらの層としては、例えば各種の界面活性剤や  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ 等の各種フルオロアルキルシラン、フルオロアルコキシシランおよびこれらを他の高分子材料と共重合体した材料等が好適に用いられる。これらの層のコーティング方法としては、支持基体がロール状のフィルムであるような場合にはマイクログラビヤコート、マイヤーバーコート等の方法が好ましく、支持基体がリジッドな成形体であるような場合にはスピンコート、スプレーコート等の方法が好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。尚、本実施例は、可視波長域の光(およそ400~700nmの波長範囲)を反射防止の対象としているが、本発明により作成される反射防止物品は必ずしも可視波長域に限定されるものではなく、本実施例よりも小さいピッチで凹凸の形成を行えば100~400nm程度の波長範囲の紫外線に対しても反射防止効果を得る事が可能である。

【0047】〔実施例1〕まずフィルム状の型(以下型フィルムと記す)を作成した。支持基体として厚みが75μmのPETフィルム(帝人製、HSL-75)を用い、その片面にまずプライマー層としてテトラブトキシチタネート(日本曹達製B-4)をリグロインとノルマルブチルアルコールを3:1の重量比率で混合した溶剤で希釈した後、マイクログラビヤによりロールコーティングを行い、130℃で1分間乾燥して膜厚が30nm程度のアルコキシチタンの架橋層を形成した。

【0048】次にプライマー層上に球状微粒子が隣接配

列した層を積層した。球状微粒子として平均粒径が約 160 nm のエチルアルコール分散オルガノシリカゾル（触媒化成製）を用い、バインダとしてメチルトリメトキシシランとジメチルトリメトキシシランを重量比率で 4 : 1 に混合した後に希塩酸により加水分解したものを、両者を固形分換算の重量比率で約 2 : 1 に混合した後にノルマルプロパノールで希釈してマイクログラビヤによるロールコーティングを行い、130℃で3分間の熱処理を施した。

【0049】このようにして形成された層の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、シリカ微粒子が半球部分をほぼ空気に露出した状態で非常に高密度に隣接配列している様子が観察された。

【0050】次に以下の工程を用いて、厚みが100 μm のポリカーボネートフィルム（帝人製ピュアエース C110）の片面に型フィルムの型形状を転写した厚みが約 5 μm の紫外線硬化性樹脂の硬化層を形成した。

【0051】紫外線硬化性樹脂として、比較的低粘性で高い架橋性能が得られるトリメチロールプロパントリアクリレート（東亜合成化学製 M309）を主剤として用い、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー製イルガキュア 184）を主剤に対し3重量%、およびレベリング剤としてポリエーテル変成シリコンオイル（東芝シリコン性 SH28PA）を主剤に対し0.1重量%混合した塗液を溶剤で希釈する事なく、マイクログラビヤにより前記ポリカーボネートフィルム上にロールコーティングした。この後このコーティングフィルムには再びロール状に巻き取られるまでの搬送過程において以下の工程が連続的に施される。すなわちコーティングに用いられる搬送経路とは別の搬送経路を用いて巻き出した型フィルムをニップロールを用いてコーティング面にラミネートする工程、コーティングされた塗液と型面をよくなじませる為に60℃の乾燥炉を1分間通過させる工程、型フィルム側に配置されたランプ強度120 W/cm の高圧水銀灯により型フィルムを通して紫外線（積算光量 500 mJ/cm<sup>2</sup>）を照射してコーティング層を硬化させる工程、紫外線照射部をフィルムが通過した直後にニップロールを介して型フィルムを剥離する工程、ポリカーボネートフィルムと型フィルムを別々の搬送経路を用いてロール状に巻き取る工程である。

【0052】このようにして形成された紫外線硬化性樹脂の硬化層の表面を走査型電子顕微鏡等により観察したところ、平均径がおおよそ160 nm 前後の半球状の凹部が160～200 nm 程度のピッチで連続形成されている様子が観察された。

【0053】次にこの表面上に二酸化珪素による薄膜をスパッタリング法により形成した。すなわち、多結晶 Si のメタルターゲットを用い、圧力1.3 mPa まで排気後に、Ar/O<sub>2</sub>混合ガス（O<sub>2</sub>濃度12 vol%）を

ガス流量100 sccm で導入し、圧力が0.27 Pa になるように調整した後に、投入電力密度1 W/cm<sup>2</sup> の条件でDCマグネトロンスパッタリングを行い、蛍光X線測定による膜厚が約20 nm の SiO<sub>2</sub>膜を形成した。

【0054】次に防汚染層として CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> をあらかじめ希塩酸により公知の方法により加水分解した液を0.02重量%の固形分濃度にエタノールで希釈した塗液を用いてマイクログラビヤコーティングを行い、130℃で5分間熱乾燥して前記フルオロアルキルアルコキシシラン縮合物による極薄の層を形成した。

【0055】このように紫外線硬化性樹脂の硬化層、二酸化珪素層、防汚染層がこの順に積層されたポリカーボネートフィルムの積層面側の光反射率を日立製分光光度計 U-3500 の拡散反射率測定モードにて測定したところ（フィルム裏面側には黒色の塗料をコーティングして裏面反射の影響を無くした）、400～700 nm の可視波長域において反射率が0.7～0.9%の範囲にあり、反射防止性に非常に優れていた。また、このフィルムのヘイズを日本電色工業製ヘイズメーター COH-300A を用いて測定したところ、ヘイズは0.6%と小さかった。更に、この表面における油脂の接触角を測定した。測定液としてオレイン酸（和光純薬工業製）を用い、表面に液を静かに滴下した場合の接触角を測定したところ接触角は約107度を示し、表面の撥油性が大変優れていた。

【0056】〔実施例2〕1.1 mm 厚のガラス基板の片面に、実施例1と同組成の紫外線硬化性樹脂をナイフコーターを用いてコーティングし、実施例1で作成した型フィルムをラミネートした後に、基板温度60℃、ランプ強度120 W/cm の高圧水銀ランプにより紫外線の照射を行い（積算光量 500 mJ/cm<sup>2</sup>）、型フィルムを剥離することにより、表面に半球状の凹部が連続形成された厚みが約5 μm の紫外線硬化性樹脂の硬化層をガラス基板上に形成した。

【0057】次に、この紫外線硬化性樹脂の硬化層が積層されたガラス基板をDCスパッタリング装置に導入して、硬化層上に電極層として30 nm 厚の Al 膜をスパッタリングにより形成した。この電極層の形成された基板をすばやくめっき装置に導入し、電気めっきによって先の電極層上にニッケル膜を0.3 mm の厚みに堆積した。さらに、このニッケル堆積表面を研磨して平坦化した後、先の紫外線硬化性樹脂の硬化層が積層されたガラス基板を剥離した。そして紫外線硬化性樹脂の残査をよく洗浄除去して、表面に半球状の凹部が連続形成されたニッケル製の型を得た。

【0058】住友重機械工業（株）製射出成形機（型名：DISK・Mill）を用い、前記のニッケル製の型を金型に取り付けて、ポリカーボネート樹脂（帝人化成

11

AD9000TG)を用いて、厚みが0.7mmで縦横が80mmのポリカーボネート樹脂板を成形した。

【0059】この時の条件としては、可動側金型を118℃、固定側金型温度を115℃とした。射出速度は100mm/秒で380℃の熔融樹脂を前記型が取り付けられた金型のキャビティにスプルー部を通して充填した。圧縮部コアの圧力は、射出完了から0.5秒間は2500kPa、その後は6500kPaに変化させた。型開時間は射出終了から9秒後に設定した。成形された樹脂板は金型が空冷された後に、素手で金型から取り外した。尚、この時樹脂板の裏面にはスプルー部に充填されていた樹脂が凸状につながっていたが、カッターでこの部分を切り落として裏面を平坦にした。

【0060】こうして得られたポリカーボネート樹脂板の型の転写された側の表面を走査型電子顕微鏡等により観察したところ、平均径がおおよそ160nm前後の半球状の凹部が160～200nm程度のピッチで連続形成されている様子が観察された。

【0061】このポリカーボネート樹脂板の半球状の凹部が連続形成された表面の光反射率は、400～700nmの可視波長域において0.6～0.8%の範囲にあり、ヘイズは0.8%と小さかった。

【0062】〔比較例1〕実施例1においてポリカーボネートフィルムにコーティングした紫外線硬化性樹脂に実施例の型フィルムをラミネートせずに大気下で紫外線を照射して硬化させ、厚みが約5μmの表面平滑な硬化層を形成した後、実施例同様の二酸化珪素の層、防汚染層を積層した。このフィルムの積層面の400～700nmの可視波長域での光反射率はおよそ3.5～3.7%の範囲にあった。

【0063】〔比較例2〕実施例1同様にポリカーボネートフィルムにコーティングした紫外線硬化性樹脂に、実施例1の型フィルムをラミネートせずに大気下で紫外線を照射して硬化させ、厚みが約5μmの表面が平滑な硬化層を形成した。次にこの硬化層表面に処理強度100W・分/m<sup>2</sup>のコロナ処理を施した後に、実施例同様の球状シリカ微粒子とアルコキシシラン加水分解物のバインダからなる塗液をコーティングして、表面に半球状の凸部が隣接配列した層を形成した。更にこの表面上に実施例同様の二酸化珪素の層、防汚染層を積層した。このフィルムの積層面の400～700nmの可視波長域での光反射率はおよそ1.7～2.0%の範囲にあり、反射防止性はあまり優れていなかった。

【0064】〔比較例3〕実施例2においてポリカーボネート樹脂板の射出成形を、実施例2で用いたニッケル製の型の代わりに、両面をよく研磨して平坦化した0.

12

3mm厚のニッケル板を用いて行った。こうして射出成形されたポリカーボネート樹脂板表面の反射率は、400～700nmの可視波長域でおよそ4.9～5.4%の範囲にあった。

【0065】

【発明の効果】本発明により、従来より簡易な方法で反射防止性に優れた物品を得る事が可能になった。なお、本発明において用いられる型は通常、数回もしくはそれ以上の繰り返し使用が可能である為、製造プロセスの更なる簡略化、および型からの大量複製が可能で、より高い生産性を得る事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる屈折率傾斜性を有する層の形状を模式的に示した断面図である。

【図2】従来提案されていた屈折率傾斜性を有する層の形状を模式的に示した断面図である。

【図3】本発明に用いられる屈折率傾斜性を有する層を成形する型の構造を模式的に示した断面図である。

【図4】本発明において型を用いて屈折率傾斜性を有する層を成形する方法の一例を示す模式図である。

【図5】本発明において、凹凸形状が表面に一体成形された物品を得るのに用いる射出成形金型の模式図である。

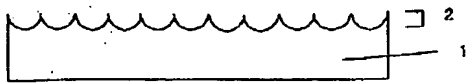
【図6】本発明の実施例において型フィルムの表面形状が転写された紫外線硬化性樹脂の硬化層表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

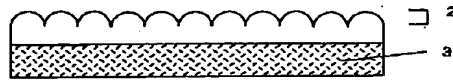
1. 高分子樹脂層
2. 屈折率傾斜性を有する層
3. 支持基体
4. プライマー層
5. バインダ層
6. 球状微粒子
7. 支持基体
8. 支持基体
9. 紫外線硬化性樹脂
10. 型
11. 屈折率傾斜性を有する層
12. 可動型金型
13. 圧縮部
14. 固定型金型
15. 外周リング
16. スプルー部
17. キャビティ
18. 型



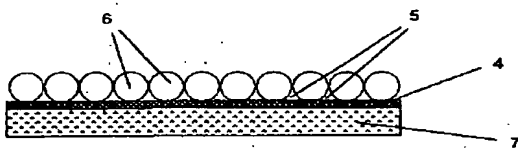
【図1】



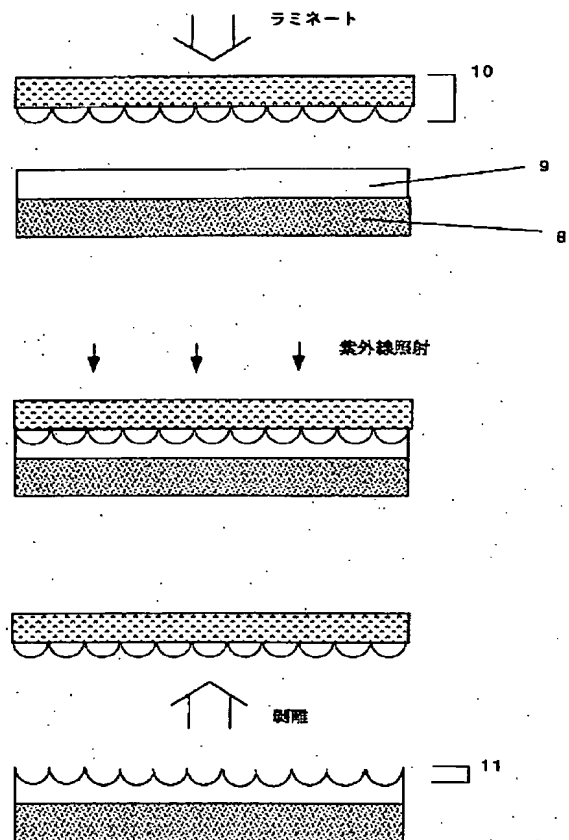
【図2】



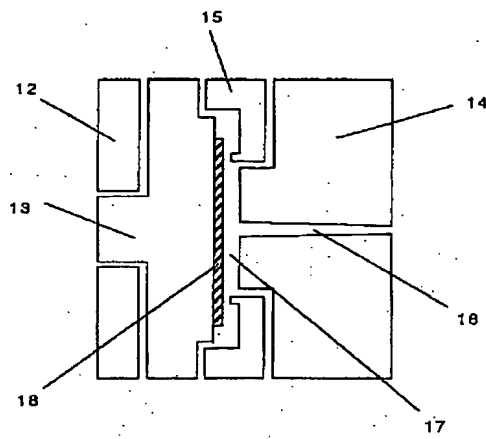
【図3】



【図4】

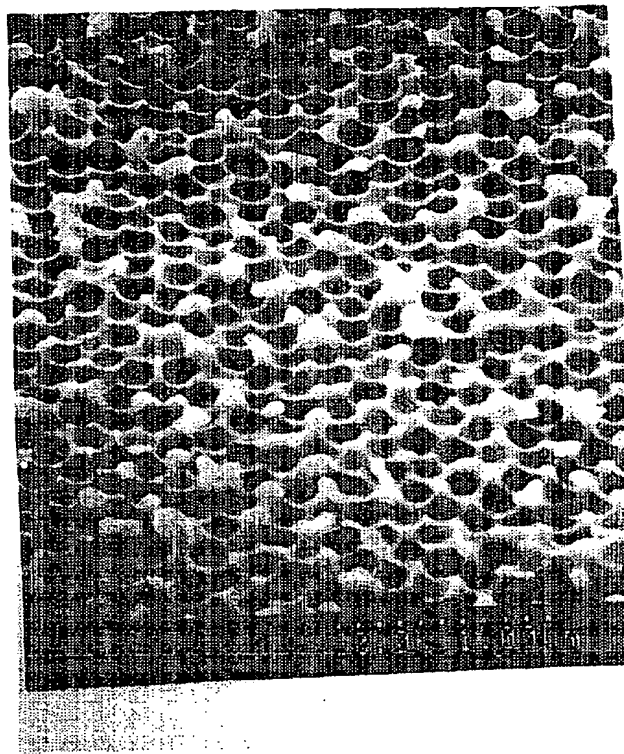


【図5】



【図6】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 谷田部 俊明  
東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人  
株式会社東京研究センター内

F ターム(参考) 2H042 BA03 BA13 BA15 BA16 BA20  
2K009 AA12 AA15 BB14 BB24 DD05  
DD12 DD15 EE05  
4F202 AG03 AG05 CA11 CA27 CB01  
CB22 CB29 CD23 CD28 CD30  
CK09  
5G435 AA01 AA17 DD12 HH02 HH03  
KK07